

## Об аддитивной схеме расчета кинетики пиролиза смесей углеводородов газового бензина

С.С. Левуш, О.Е. Федевич, Ю.В. Кит

Национальный университет "Львовская политехника",  
Украина, 79013 Львов, ул. С. Бандеры, 12; факс: (380-032) 74-41-43

В интервале температур 850–1100 °С при атмосферном давлении в проточных условиях изучена кинетика пиролиза *n*-пентана и изопентана, а также их смеси в среде азота. Определены основные продукты пиролиза. Рассчитаны кинетические параметры реакций превращения исходных углеводородов и образования этана, этилена, пропилена и ацетиленов. Показано, что при высоких температурах взаимовлияние протекающих реакций незначительно и кинетику пиролиза смесей углеводородов с достаточной для практических целей точностью можно рассчитать по аддитивной схеме.

Для получения в промышленном масштабе низкомолекулярных ненасыщенных углеводородов, в частности этилена, пропилена и ацетиленов, широко применяются процессы высокотемпературной переработки нефтяного сырья. Одним из видов сырья для пиролиза является малоценный газовый бензин, состоящий преимущественно (мас. доля 60–70 %) из *n*-пентана и изопентана.

При расчете реакторных устройств обычно принимают, что распад каждого углеводорода в смеси протекает независимо от наличия других компонентов. Между тем из литературы известен эффект взаимного влияния различных углеводородов при совместном пиролизе. Так, добавляемый в исходную смесь пропилен ингибирующе влияет на пиролиз алканов [1]. Действие данного процесса увеличивается с ростом пропиленов в смеси и зависит от природы алкана [2, 3]. Например, при содержании в исходной смеси равных количеств этана и пропиленов скорость распада  $C_2H_6$  в 7–8 раз ниже, чем чистого этана. Для аналогичной смеси пропана и пропиленов уменьшение скорости в сопоставимых условиях происходит только в 1,5–2,0 раза. Иницирующее действие этана на пиролиз пропиленов существенно сказывается лишь при высоких концентрациях  $C_2H_6$  в смеси. В эквимолекулярной смеси с этаном скорость превращения  $C_3H_6$  такая же, как и при отсутствии  $C_2H_6$ .

На пиролиз этиленов не влияют ни иницирующие, ни ингибирующие добавки [4, 5]. Кинетика пиролиза чистого  $C_2H_4$  и в смеси пиролизуемого этана совпадает. Этилен не влияет также на превращение ацетиленов [2]. С повышением температуры взаимовлияние углеводородов уменьшается.

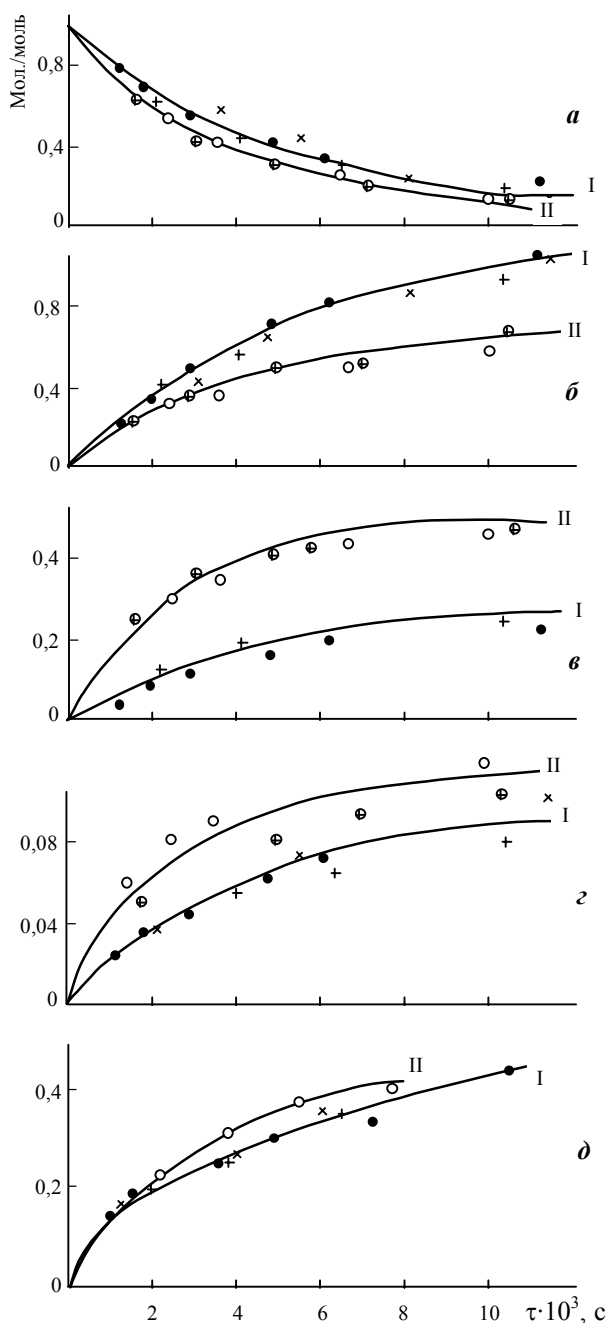
Учитывая изложенное выше, можно заключить, что при оценке кинетики пиролиза смесей углеводородов следует весьма осторожно пользоваться кинетическими данными, полученными для индивидуальных углеводородов.

В настоящей работе изучена кинетика пиролиза *n*-пентана, изопентана, а также их смесей. Полученные данные о кинетике превращения индивидуальных углеводородов и образования продуктов реакции использованы для расчета кинетики пиролиза смесей. Результаты расчета по аддитивной схеме сопоставлены с экспериментальными данными.

### Материал и методы исследования

Опыты проводили в интервале температур 850–1100 °С при атмосферном давлении на лабораторной установке проточного типа. Для расчетов кинетических параметров реакций использовали модель идеального вытеснения. Для этого необходимо было выполнение следующих условий: градиент концентрации по поперечному сечению реактора должен быть минимальным, чтобы обеспечить пробковый режим течения; изменение концентрации по длине реактора за счет продольной диффузии должно быть намного меньше, чем за счет протекания реакции; нагрев исходных веществ до температуры реакции и охлаждение продуктов должны осуществляться за время существенно меньшее времени реакции.

Реактор представляет собой двухканальную фарфоровую трубку с диаметром каналов 0,75 мм, помещенную в электропечь с намоткой из платиновой проволоки. Для стабилизации температуры применяли электронную схему, датчиком которой служила платино-платинородиевая термопара. Колебание температуры не превышало  $\pm 3$  °С. Исходную смесь пропускали через один из каналов двухканальной фарфоровой трубки. В другом канале помещалась подвижная платино-платинородиевая термопара. Рабочие смеси углеводородов с азотом готовили в газгольдере объемом 160 л. Концентрация *n*-пентана в смесях составляла (об. доля, %): 1,17 (смесь I) и 3,44 (смесь II); изопентана 1,75 (смесь Ia) и 3,84 (смесь II a). При пиролизе смесей *n*-пентан + изопентан концентрации углеводородов равнялись соответственно об. долей 0,67 и 0,47 %.



**Рис. 1.** Кинетические кривые превращения (а) *n*-пентана (I), изопентана (II) и выходов этилена (б), пропилена (в), этана (z), и ацетилена (д) при температуре 900 °C (для ацетилена – 1100 °C) (кривые – расчетные данные, точки – экспериментальные): концентрация исходных углеводородов, об. доля, %: × – 0,34; • – 1,17; + – 3,44; ○ – 1,75; ⊕ – 3,84

Анализ исходных углеводородов и продуктов реакции проводили хроматографически. Основными газообразными продуктами пиролиза *n*-пентана и изопентана были этилен, пропилен, этан, метан, ацетилен, водород, а при низких температурах в небольших количествах возникали также бутен-1, дивинил, аллен, метилацетилен, пропан, винилацетилен, диацетилен. Баланс по водороду и углероду, по данным хроматографического анализа газообразных продуктов пиролиза, сводился до 88–97 %.

На рис.1 приведены кинетические кривые термического превращения *n*-пентана и изопентана, а также выход основных продуктов пиролиза при температуре 900 °C (выход ацетилена приведен при температуре 1100 °C, поскольку при 900 °C он был весьма незначительным).

Сравнивая результаты, полученные при пиролизе *n*-пентана и изопентана, можно видеть, что распределение продуктов распада различное. Так, при пиролизе изопентана выход этилена в ~ 1,4 раза ниже, чем при пиролизе *n*-пентана, выход пропилена и этана, наоборот, выше в ~ 1,8 и ~ 1,2 раза соответственно.

Степень превращения исходных углеводородов не зависела от их начальной концентрации в смеси. Это свидетельствует о том, что скорость реакций суммарного превращения углеводородов описывается уравнением кинетики реакций первого порядка. По экспериментальным данным были вычислены константы скорости суммарного превращения *n*-пентана и изопентана. Из температурной зависимости констант скорости в координатах Аррениуса были определены значения энергии активации суммарного превращения *n*-пентана и изопентана, которые равны соответственно 62,5 и 58,0 ккал/моль. Аналитические выражения для констант скорости имеют такой вид:

$$K_1 = 7,87 \cdot 10^{13} \exp(-62500 / RT), \quad (1)$$

$$K_2 = 1,57 \cdot 10^{13} \exp(-58000 / RT) \quad (2)$$

Независимость выходов  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$  от исходной концентрации углеводородов указывает на первый порядок реакций их образования. По кинетическим кривым образование этих продуктов с использованием персонального компьютера были рассчитаны константы скорости реакций их образования, учитывалась кинетика распада продуктов. При исследовании пиролиза этилена было показано [6], что его превращение при высоких температурах происходит в основном по реакции первого порядка с образованием ацетилена. В условиях проведения опытов образующийся этан превращается преимущественно в этилен. По данным работы [7], селективность реакции образования этилена из этана при 1000 °C составляет 93 %. При более высоких температурах селективность реакции дегидрирования этана возрастает [7]. В расчетах нами принято, что константа скорости образования этилена из этана равна константе суммарного превращения этана.

При исследовании пиролиза пропилена показано [8], что кинетика его превращения следует закону реакции первого порядка. Основным продуктом реакции является этилен, а при высоких температурах – и ацетилен.

Система дифференциальных уравнений, описывающая кинетику превращения исходного углеводорода и накопления этана, пропилена, этилена и ацетилена с учетом вторичных реакций превращения этих продуктов, имеет вид:

$$\frac{dRH}{d\tau} = K_1 RH, \quad (3)$$

$$\frac{dC_2H_6}{d\phi} = K_2 RH - K_6 C_2H_6, \quad (4)$$

$$\frac{dC_3H_6}{d\phi} = K_3 RH - K_7 C_3H_6, \quad (5)$$

$$\frac{dC_2H_4}{d\tau} = K_4 RH + K_6 C_2H_6 + K_8 C_2H_6 - K_{10} C_2H_4, \quad (6)$$

$$\frac{dC_2H_2}{d\tau} = K_5 RH + K_9 C_3H_6 + K_{11} C_2H_4 + K_{12} C_2H_2, \quad (7)$$

где  $K_1$  – константа скорости суммарного превращения исходного углеводорода, определяемая по уравнениям (1) или (2);  $K_2$  –  $K_5$  – константы скорости образования из исходного углеводорода соответственно этана, пропилена, этилена и ацетилена;  $K_6$  – константа скорости распада (дегидрирования) этана [7];  $K_7$ ,  $K_8$ ,  $K_9$  – константы скорости суммарного распада пропилена и образования из него этилена и ацетилена соответственно [8];  $K_{10}$  – константа скорости суммарного расходования этилена [6];  $K_{11}$  – константа скорости образования ацетилена при пиролизе этилена [6];  $K_{12}$  – константа скорости суммарной реакции превращения ацетилена [9].

Константы скорости образования этана, пропилена, этилена и ацетилена непосредственно из исходных углеводородов  $K_2$  –  $K_5$  проводили решением на персональном компьютере системы дифференциальных уравнений с учетом кинетики вторичных реакций, известных из литературы [6–9].

Из температурной зависимости констант скорости образования продуктов в координатах Аррениуса определены энергии активации реакций их образования. Аналитические выражения констант ( $c^{-1}$ ) образования этана, пропилена, этилена и ацетилена имеют такой вид (для изопентана константы со штрихом):

$$K_2 = 2,2 \cdot 10^{15} \exp(-75000/RT),$$

$$K'_2 = 5,4 \cdot 10^{15} \exp(-74300/RT),$$

$$K_3 = 2,3 \cdot 10^{12} \exp(-56800/RT),$$

$$K'_3 = 1,2 \cdot 10^{13} \exp(-58500/RT),$$

$$K_4 = 2,24 \cdot 10^{14} \exp(-64500/RT),$$

$$K'_4 = 5,4 \cdot 10^{13} \exp(-62300/RT),$$

$$K_5 = 2,8 \cdot 10^{18} \exp(-97800/RT),$$

$$K'_5 = 4,1 \cdot 10^{18} \exp(-96500/RT).$$

Проведены опыты по пиролизу смеси *n*-пентана и изопентана при 900 и 1100 °С. Исходные концентрации углеводородов были равны (об. доля, %): *n*-пентана – 0,67 изопентана – 0,47. На основании приведенных выше кинетических данных по аддитивной схеме были рассчитаны кинетические кривые образования этилена, пропилена, ацетилена. Сравнение расчетных данных (рис.2, кривые) с экспериментальными результатами (точки) свидетельствует, что их совпадение вполне удовлетворительное.

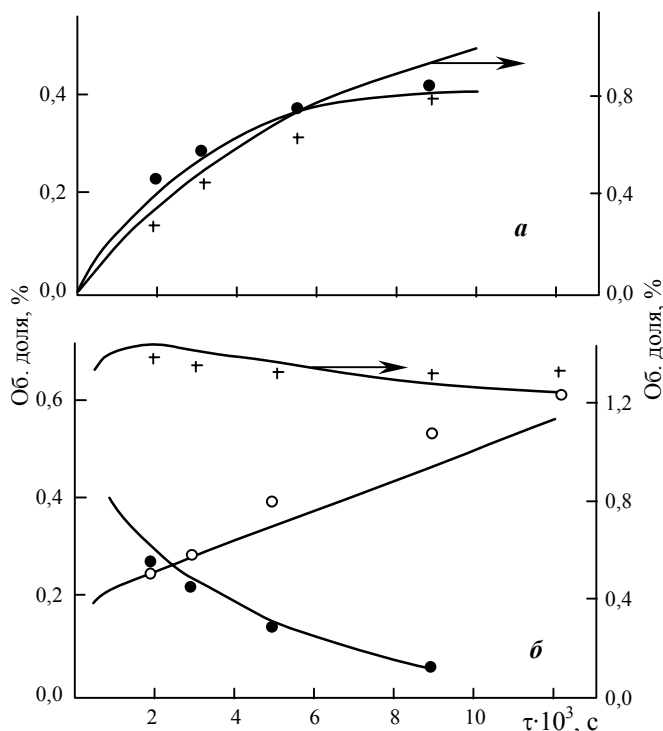


Рис. 2. Кинетические кривые образования этилена – (+), пропилена – (•) и ацетилена – (○), при пиролизе смеси *n*-пентан + изопентан, температура (а) 900 °С, (б) 1100 °С (кривые – расчетные данные по правилу аддитивности, точки – экспериментальные)

Таким образом, располагая данными об углеводородном составе исходного сырья и кинетическими параметрами превращения каждого из исходных компонентов, а также кинетикой превращения продуктов реакции можно рассчитать состав газа пиролиза при различных условиях, что является определяющим фактором оптимизации технологического процесса.

1. Динцес А.И., Фрост А.В., *Журн. общ. химии*, 1933, (3), 747.
2. Nowak S., Bach G., Schoeder J., *Zeitschr. Phys. Chem.*, 1969, (5) 241, (6) 249.
3. Калинин Р.А., Щевелькова Л.В., Лавровский К.П. и др., *Нефтехимия*, 1968, 8 (2), 209.
4. Toulor H.A., Van Hook A., *J. Phys. Chem*, 1935, 39, 811.
5. Towell G.D., Martin J.J., A.I., *Ch. Eng. J.*, 1961, 8, 693.
6. Левуш С.С., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Кинетика и катализ*, 1969, 10, вып. 4, 710–716.
7. Zdonik S.B., Green E.J., Halle L.P., *Oil and Gas J.*, 1967, 65 (37), 98.
8. Левуш С.С., Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Кинетика и катализ*, 1969, 10, вып. 3, 394–399.
9. Абаджев С.С., Шевчук В.У., *Газ. пром-сть*, 1965, (8), 33.

## Про адитивну схему розрахунку кінетики піролізу сумішей вуглеводнів газового бензину

*С.С. Левуш, О.Є. Федевич, Ю.В. Кіт*

*Національний університет "Львівська політехніка",  
Україна, 79013 Львів, вул. С. Бандери, 12; факс: (380-032) 74-41-43*

В інтервалі температур 850–1100 °С за атмосферного тиску в проточних умовах вивчена кінетика піролізу *n*-пентану та ізопентану, а також їхніх сумішей у середовищі азоту. Визначені основні продукти піролізу. Розраховані кінетичні параметри реакцій перетворення вихідних вуглеводнів і утворення етану, етилену, пропілену і ацетилену. Показано, що за високих температур взаємний вплив реакцій, які протікають, є незначним, а отже і кінетику піролізу сумішей вуглеводнів із достатньою для практичних цілей точністю можна розрахувати за адитивною схемою.

## On the additive scheme of calculating the kinetics of the pyrolysis of gas gasoline hydrocarbon mixtures

*S.S. Lewush, O.E. Fedevych., Yu.V. Kit*

*National University "Lvivska Polytechnika",  
12, S. Bandera Str., L'viv, 79013, Ukraine, Fax: (380-032) 74-41-43*

The kinetics of the *n*-pentane and isopentane pyrolysis as well as their mixtures has been studied in the nitrogen medium at 850–1100 °C and under atmospheric pressure using flow system. Main pyrolysis products have been determined. Kinetic parameters of the reactions of the initial hydrocarbons as well as those of ethane, ethylene, propylene and acetylene formation have been calculated. It has been shown that the mutual influence of the current reactions at high temperatures is negligible, and thus pyrolysis kinetics of hydrocarbon mixtures with precision required for practical purpose can be calculated according to additive scheme.